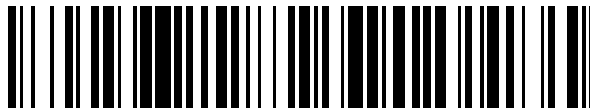


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 735 541**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2012 PCT/US2012/071140**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13101699**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012 E 12818740 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2019 EP 2797741**

54 Título: **Películas o lámina de polímero de olefina cíclica multicapa coextruidas que tienen barrera al vapor de humedad mejorada**

30 Prioridad:

29.12.2011 US 201161581381 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.12.2019

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674 , US**

72 Inventor/es:

**DOOLEY, JOSEPH;
JENKINS, STEVEN, R. y
LEE, PATRICK, CHANG DONG**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 735 541 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Películas o lámina de polímero de olefina cíclica multicapa coextruidas que tienen barrera al vapor de humedad mejorada

Antecedentes

5 Hay muchas aplicaciones para películas o láminas plásticas en las que sería beneficiosa la barrera a la humedad mejorada. Esta invención se refiere a películas o láminas multicapa coextruidas (denominadas también a veces películas de microcapa o nanocapa) que tienen mejorada barrera a la humedad. Coextruyendo los materiales especificados y estructura de capa, se proporcionan películas o láminas que tienen buenas combinaciones de barrera de humedad y otras propiedades de película o lámina.

10 En el documento US2009/0169853 ("Barrier Films Containing Microlayer Structures") se enseñan películas autoclavables que comprenden una estructura de microcapa con capa de polímero resistente al calor y microcapas de polímero de barrera que tiene un espesor que varía de 0.01 μm (micrómetros) a 10 μm (micrómetros).

En el documento US2007/0084083, titulado "Fluid System Having an Expandable Pump Chamber", se enseñan películas de barrera al vapor de humedad que comprenden menos de 10 capas.

15 En el documento WO 2000076765, titulado "Barrier Material Made of Extruded Microlayers", se enseñan películas de barrera al vapor de humedad.

En el artículo de revista "Confined Crystallization of Polyethylene Oxide in Nanolayer Assemblies", Wang, H., Keum, J.K., Hiltner, A. Baer, E., Freeman, B., Rozanski, A., y Galeski, A., Science, 323, 757 (2009) y en la solicitud de patente US2010/0143709, se describen películas coextruidas de micro/nano-capa que tienen una morfología cristalina específica en un polímero semicristalino para mejorar la barrera al oxígeno.

20 En el documento US2011/0241245, titulado "Axially Oriented Confined Crystallization Multilayer Films", se describen películas coextruidas de micro/nano-capa que tienen una morfología cristalina específica en un polímero semicristalino para mejorar la barrera al oxígeno.

25 En el documento US2010/0143709, titulado "Confined Crystallization Multilayer Films", se describen películas multicapa que tienen una primera capa de polímero coextruida con y confinada entre las segundas capas de polímero, se dice que la primera capa de polímero tiene laminillas cristalinas de alta relación de aspecto, y se dice que la película multicapa es sustancialmente impermeable a la difusión de gas.

30 Sigue habiendo una necesidad de películas y láminas con propiedades de barrera mejoradas, particularmente barrera a la humedad, para permitir sistemas de envasado de espesor reducido con propiedades de barrera convencionales o mejoradas o embalaje de dimensión convencional o más gruesa con propiedades de barrera aún más mejoradas. Una película con un espesor general estándar o de espesor reducido, que utiliza menos volumen para conseguir una barrera determinada, puede proporcionar una mejorada resistencia y otras propiedades vía el volumen "liberado" que es usado por polímeros que proporcionan otros atributos distintos del de barrera. Las películas y láminas de la presente invención proporcionan tales beneficios

Sumario

35 La presente invención se refiere a una película o lámina multicapa coextruida (que incluye, en una realización alternativa, perfiles, tubos, parisones o similares hechos o formados a partir de ella) que comprende por lo menos cuatro capas alternas de materiales de capa A y B, teniendo las capas de A y B un espesor de capa medio de 1 a 3000 nm, en la que; (a) el material de capa A es de 5 a 95 por ciento en volumen de la película o lámina basada en los materiales de capa A y B y comprende un polímero de olefina cíclica ("COP") en la que el polímero de olefina cíclica se selecciona del grupo que consiste en: (A) copolímeros de bloque de olefina cíclica ("CBCs") preparados produciendo copolímeros de bloques de butadieno y estireno que están hidrogenados a un CBC; (B) COPs basados en una ruta de metátesis de apertura de anillo vía norborneno y/o norbornenos sustituidos; (C) copolímeros transparentes amorfos basados en olefinas cíclicas y olefinas lineales; (D) mezclas de dos o más COPs; o (E) mezclas de uno o más COP con polímeros que no son COPs que comprenden por lo menos 25% de contenido de unidades de olefina cíclica en la mezcla o composición total; (b) el material de capa B es de 5 a 95 por ciento en volumen de la película o lámina basada en los materiales de capa A y B y comprende un polímero de etileno en el que el polímero de etileno tiene una densidad de más de 0.91 gramos por centímetro cúbico y se selecciona del grupo que consiste en polietileno de alta densidad y polietileno de densidad media. En otras realizaciones de la película o lámina multicapa coextruida según la invención, los pares de capas individuales de A y B tienen un espesor total de por lo menos 40 nm; hay capas C externas y capas D internas opcionales que comprenden de 5 a 90 por ciento en volumen de la película o lámina; la película o lámina multicapa coextruida tiene un espesor de 4.5 μm a 7.5 mm; y/o la película o lámina multicapa coextruida comprende de 10 a 1000 capas alternas de A y B, preferentemente de 30 a 1000 capas alternas de A y B, o de 50 a 1000 capas alternas de A y B.

55 En realizaciones alternativas adicionales de la película o lámina multicapa coextruida según la invención: las capas A y B tienen un espesor medio de 10 a 500 nm.

- Un aspecto alternativo de la invención incluye cualquiera de las películas o lámina multicapa descritas anteriormente en el que la película o lámina: tiene una reducida velocidad de transmisión de vapor de agua ("WVTR") comparado con una WVTR teórica calculada que se calcula a partir de las WVTRs de capa individual que usan el modelo de serie para conjuntos estratificados y/o tienen una WVTR que es el 95% o menos de la WVTR teórica calculada. La película o lámina multicapa tal como se describe anteriormente también se puede hacer en la forma de o conformar en forma de un perfil, tubo o parisón. En realizaciones alternativas, la presente invención es un perfil, tubo o parisón que comprende por lo menos cuatro capas alternas de materiales de capa A y B, teniendo las capas de A y B un espesor de capa medio de 1 a 3000 nm, en las que; (a) el material de capa A es de 5 a 95 por ciento en volumen de los materiales de capa A y B y comprende un polímero de olefina cíclica seleccionado del grupo que consiste en:
- 5 A. copolímeros de bloques de olefina cíclica ("CBCs") preparados produciendo copolímeros de bloques de butadieno y estireno que se hidrogenan a un CBC;
 - B. COPs basados en una ruta de metátesis de abertura de anillo vía norborneno o norborneno sustituido;
 - C. copolímeros transparentes amorfos basados en olefinas cíclicas y olefinas lineales;
 - D. mezclas de dos o más COPs; o
 - 10 E. mezclas de uno o más COP con polímeros que no son COPs que comprende por lo menos 25% de contenido de unidades de olefina cíclica en la mezcla o composición total; (b) el material de capa B es de 5 a 95 por ciento en volumen de los materiales de capa A y B y comprende un polímero de etileno en el que el polímero de etileno tiene una densidad de más de 0.91 gramos por centímetro cúbico y se selecciona del grupo que consiste en polietileno de alta densidad y polietileno de densidad media, o en una realización alternativa adicional, es una botella moldeada por soplado u otro recipiente preparado a partir de tal parisón.
 - 15
 - 20

Breve descripción del dibujo

La figura adjunta junto con la siguiente descripción sirve para ilustrar y proporcionar un entendimiento adicional de la invención y sus realizaciones y se incorpora y constituye una parte de esta memoria descriptiva. En el dibujo:

- 25 La FIG. 1 es un diagrama esquemático que ilustra un método de fabricación de una estructura de película o lámina multicapa según una realización de la presente invención.

Descripción detallada

- El término "composición" y términos similares quiere decir una mezcla de dos o más materiales, tal como un polímero que se mezcla con otros polímeros o que contiene aditivos, cargas o similares. En las composiciones se incluyen mezclas pre-reacción, de reacción y post-reacción, las últimas de las cuales incluirán productos de reacción y subproductos, así como componentes sin reaccionar de la mezcla de reacción y productos de descomposición, si los hay, formados a partir de uno o más componentes de la mezcla pre-reacción o de reacción.

- "Mezcla", "mezcla de polímeros" y términos similares quieren decir una composición de dos o más polímeros. Tal mezcla puede ser o no ser miscible. Tal mezcla puede estar o no estar separada en fases. Tal mezcla puede contener o no contener una o más configuraciones de dominio, como se determina por espectroscopia electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método conocido en la técnica. Las mezclas no son estratificadas, pero una o más capas de un estratificado pueden contener una mezcla.

- "Polímero" quiere decir un compuesto preparado polimerizando monómeros, ya sea del mismo tipo o de un tipo diferente, que en forma polimerizada proporciona las "unidades" múltiples y/o que se repiten o "unidades mer" que forman un polímero. El término genérico polímero abarca así el término homopolímero, usualmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y el término interpolímero como se define a continuación. También abarca todas las formas de interpolímeros, por ejemplo, aleatorios, de bloques, etc. Las expresiones "polímero de etileno/ α -olefina" y "polímero de propileno/ α -olefina" son indicativos de interpolímeros como se describe a continuación, preparados por la polimerización de etileno o propileno, respectivamente, y uno o más monómeros de α -olefina polimerizables adicionales. Se observa que aunque a menudo se hace referencia a un polímero como "hecho de" uno o más monómeros especificados, "basado en" un tipo de monómero o monómero especificado, "que contiene" un contenido de monómero especificado, o similares, en este contexto se entiende obviamente que el término "monómero" se refiere al remanente polimerizado del monómero especificado y no a la especie no polimerizada. En general, se hace referencia a que los polímeros aquí están basados en "unidades" que son la forma polimerizada de un monómero correspondiente.

"Interpolímero" quiere decir un polímero preparado por la polimerización de por lo menos dos monómeros diferentes. Este término genérico incluye copolímeros, usualmente empleados para referirse a polímeros preparados a partir de dos o más monómeros diferentes, e incluye polímeros preparados a partir de más de dos monómeros diferentes, por ejemplo, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

- 5 "Poliolefina", "polímero de poliolefina", "resina de poliolefina" y términos similares quieren decir un polímero producido a partir de una olefina simple (también llamada un alqueno con la fórmula general C_nH_{2n}) como monómero. El polietileno se produce mediante la polimerización de etileno con o sin uno o más comonómeros, el polipropileno mediante la polimerización de propileno con o sin uno o más comonómeros, etc. De este modo, las poliolefinas incluyen interpolímeros tales como copolímeros de etileno/ α -olefina, copolímeros de propileno/ α -olefina, etc.
- "(Meth)" indica que el compuesto sustituido con metilo está incluido en el término. Por ejemplo, el término "(met)acrilato de etilenglicidilo" incluye acrilato de etilenglicidilo (E-GA) y metacrilato de etilenglicidilo (E-GMA), individual y colectivamente.
- 10 El "punto de fusión" como se usa aquí se mide típicamente mediante la técnica DSC para medir los picos de fusión de las poliolefinas como se describe en el documento USP 5,783,638. Se debe señalar que muchas mezclas que comprenden dos o más poliolefinas tendrán más de un pico de fusión; muchas poliolefinas individuales comprenderán solo un pico de fusión.
- 15 Las "permeabilidades al vapor de agua" también se conocen como velocidades de transmisión de vapor de agua (WVTRs) y/o velocidades de transmisión de vapor de agua de humedad (MVTRs). Como se usa aquí, se determinan a 38°C, 100% de humedad relativa y 1 atm de presión en aire y se midieron con un Permatran-W 3/31 de MOCON. El instrumento se calibró con una película de poliéster con un espesor de 25 μ m, certificada por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, de características conocidas de transporte de vapor de agua. Las muestras se prepararon y la WVTR se realizó de acuerdo con la norma ASTM F1249.
- 20 Las "permeabilidades al oxígeno", también denominadas aquí velocidades de transmisión de oxígeno (OTR) se determinan a 23°C, humedad relativa del 0% y presión de 1 atm se midieron con un MOCON OX-TRAN 2/20. El instrumento se calibró con una película de Mylar certificada por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de características conocidas de transporte de O_2 . Las muestras se prepararon y la WVTR se realizó según la norma ASTM D3985.
- 25 Como se usa aquí, el término general "película", que incluye cuando se refiere a una "capa de película" en un artículo más grueso, a menos que tenga expresamente el espesor especificado, incluye cualquier artículo termoplástico delgado, plano extruido o colado que tenga un contenido generalmente consistente y espesor uniforme de hasta 0.254 milímetros (10 mil). Las "capas" en las películas pueden ser muy finas, como en los casos de las microcapas que se analizan con más detalle a continuación.
- 30 Como se usa aquí, el término general "lámina", a menos que tenga expresamente el espesor especificado, incluye cualquier artículo delgado, plano termoplástico extruido o fundido que tenga un espesor generalmente consistente y uniforme mayor que "película", generalmente de por lo menos 0.254 milímetros de espesor y hasta 7.5 mm (295 mil) de espesor. En algunos casos, se considera que la lámina tiene un espesor de hasta 6.35 mm (250 mil).
- 35 Tanto la película como la lámina, tal como se usan aquí esos términos, pueden estar en la forma de formas, tales como perfiles, parisones, tubos y similares, que no son necesariamente "planos" en el sentido de planar pero que utilizan capas A y B según la presente invención y tienen una sección transversal relativamente delgada dentro de los espesores de película o lámina según la presente invención.
- 40 Las cifras numéricas y los intervalos aquí son aproximados, y de este modo pueden incluir valores fuera del intervalo a menos que se indique lo contrario. Los intervalos numéricos (por ejemplo, como "de X a Y", o "X o más" o "Y o menos") incluyen todos los valores desde e incluyendo los valores inferior y superior, en incrementos de una unidad, con tal que haya una separación de por lo menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si una propiedad de composición, física o de otro tipo, tal como, por ejemplo, la temperatura, es de 100 a 1000, entonces todos los valores individuales, como 100, 101, 102, etc., e intervalos secundarios, como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc., están expresamente enumerados. Para intervalos que contienen valores que son menores que uno o que contienen números fraccionarios mayores que uno (por ejemplo, 1.1, 1.5, etc.), se considera que una unidad es 0.0001, 0.001, 0.01 o 0.1, según sea apropiado. Para intervalos que contienen números de un solo dígito menos de diez (por ejemplo, de 1 a 5), una unidad se considera típicamente 0.1. Estos son solo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerado, se deben considerar expresamente en esta descripción.
- 45 Según la presente invención se ha encontrado que el emparejamiento de capas delgadas A y B, como se describe con más detalle a continuación, exhibe sorprendentemente velocidades de transmisión de vapor de humedad (agua) que son más bajas y más mejoradas de lo que de otro modo se podría esperar.
- 50 En general, se puede emplear una amplia gama de polímeros de etileno termoplásticos (también a menudo generalmente denominados resinas, plásticos o resinas plásticas) en la capa de polímero de etileno en las estructuras de película o lámina estratificada con tal de que se puedan formar con ellas capas de lámina o película delgada y proporcionar las propiedades físicas deseadas. Las realizaciones alternativas o preferidas de la invención pueden emplear uno o más de los tipos especificados de copolímeros de poliolefina termoplástica y/o copolímeros de poliolefina termoplástica especificados en capas específicas, como se discutirá adicionalmente a continuación.
- 55

Estos polímeros de etileno pueden incluir homopolímeros y copolímeros de etileno de por lo menos 50 por ciento en peso de etileno con uno o más comonómeros de alfa olefina alfa C-3 a C-25 que incluyen, por ejemplo, propileno, buteno, hexeno y octeno y que incluyen copolímeros de etileno, opcionalmente uno o más de estos comonómeros de alfaolefina de C-3 a C-25 y uno o más monómeros olefínicos adicionalmente polimerizables polimerizados con ellos. Tales monómeros olefínicos copolimerizables adicionales incluyen, por ejemplo, monómeros de olefina que tienen de 5 a 25 átomos de carbono y ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (tanto mono- como di-funcionales) así como derivados de estos ácidos, tales como ésteres y anhídridos. Los polímeros de etileno apropiados comprenden por lo menos el 50 por ciento en peso de etileno polimerizado en ellos, más preferentemente por lo menos el 70 por ciento en peso, más preferentemente por lo menos el 80 por ciento en peso, más preferentemente por lo menos el 85 por ciento en peso, más preferentemente por lo menos el 90 por ciento en peso y lo más preferentemente por lo menos el 95 por ciento en peso de etileno.

Los materiales de la capa de polímero de etileno preferidos son homopolímeros de etileno y copolímeros con menos del 50 por ciento en peso de buteno, hexeno u octeno, preferentemente 30 por ciento en peso o menos, más preferentemente 20 por ciento en peso o menos, más preferentemente 10 por ciento en peso o menos, y lo más preferentemente 5 por ciento en peso o menos. Los polímeros de etileno especialmente preferidos son los conocidos homopolímeros y copolímeros de cadena principal de etileno, que incluyen polietileno de baja densidad (LDPE) por radicales libres a alta presión, polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE), copolímeros de bloques de olefina basados en etileno ("e-OBCs"), polímeros catalizados de Ziegler-Natta basados en etileno, que incluyen polietileno lineal de baja densidad heterogéneo, polietileno de densidad ultra baja (ULDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de densidad media ("MDPE") y polietileno de alta densidad ("HDPE").

Los métodos apropiados para la preparación de todos estos tipos de polímeros son bien conocidos en la técnica. Como saben las personas expertas en este área de la tecnología, hay diferentes métodos para calcular o determinar el contenido de comonómero de los copolímeros de etileno que tienen diferentes niveles de precisión. Tal como se usa aquí, a menos que se especifique lo contrario, los contenidos de comonómero de copolímero de etileno se miden según la RMN del carbono 13. Otros métodos que se pueden usar para niveles de comonómeros generales incluyen el método ASTM FTIR basado en IR (infrarrojo) o método de balance de masa.

El intervalo de densidad para el polímero de etileno es por lo menos alrededor de 0.91, preferentemente por lo menos alrededor de 0.92, y más preferentemente por lo menos alrededor de 0.940 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) según se determina por la ASTM Test Method D 1505 y menor o igual a alrededor de 0.98 g/cm^3 .

Preferentemente, el polímero de etileno tiene un índice de fusión de por lo menos alrededor de 0.01 gramos por 10 minutos ($\text{g}/10 \text{ min}$) y menor o igual a 35 $\text{g}/10 \text{ min}$.

El polietileno de alta densidad (HDPE) es un polímero de etileno preferido y, como es bien sabido, generalmente se produce mediante un procedimiento de polimerización de etileno con catalizador de coordinación a baja presión y consiste principalmente en largas cadenas de polietileno lineal. La densidad de este tipo de polímero es por lo menos de alrededor de 0.940 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) según se determina por la ASTM D 792 y menor o igual a alrededor de 0.98 g/cm^3 , con un índice de fusión de por lo menos 0.01 gramos por 10 minutos ($\text{g}/10 \text{ min}$) y menor o igual a 35 $\text{g}/10 \text{ min}$. Estos y otros índices de fusión del polímero de etileno a los que se hace referencia aquí se pueden determinar generalmente mediante el Método de ensayo ASTM D 1238, condición 190°C/2.16 kg, (también denominado I₂). Las resinas de HDPE preferidas para uso en las mezclas según la presente invención tendrán una densidad de por lo menos 0.950 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) y hasta e incluyendo 0.975 g/cm^3 como se determina por la ASTM D 792, método A, en muestras preparadas según la norma ASTM D 1928 (recocidas), método C. La norma ASTM D792 da el mismo resultado que la norma ISO 1183. Las resinas de HDPE apropiadas tendrán un índice de fusión de por lo menos 0.1 y más preferentemente por lo menos 1 $\text{g}/10 \text{ min}$ y menor o igual a 25 gramos por 10 minutos; más preferentemente menor o igual a 10 $\text{g}/10 \text{ min}$. Los HDPE apropiados están disponibles comercialmente como resinas de marca ELITE 5960G, HDPE KT 10000 UE, HDPE KS 10100 UE y HDPE 35057E de The Dow Chemical Company. El polietileno de densidad media (MDPE) también es un copolímero de etileno preferido y, como es bien conocido, generalmente se produce mediante técnicas de procedimiento de polimerización de etileno conocidas (por ejemplo, baja presión). La densidad de este tipo de polímero es de por lo menos 0.925 gramos por centímetro cúbico (g/cm^3) según lo determinado por el Método de ensayo ASTM D 728 y menor o igual a 0.945 g/cm^3 , con un índice de fusión de por lo menos 0.01 gramos por 10 minutos ($\text{g}/10 \text{ min}$) e inferior o igual a 35 $\text{g}/10 \text{ min}$. Por ejemplo, los MDPEs apropiados están disponibles comercialmente como resinas de marca ELITE 5940G de The Dow Chemical Company o Chevron Philips Chemical Company MarFlex HHM TR 130.

Las mezclas de cualquiera de las resinas de polímero de etileno termoplásticas anteriores también se pueden usar en esta invención y, en particular, los copolímeros de poliolefina termoplásticos se pueden mezclar o diluir con uno o más polímeros diferentes en la medida en que los polímeros son (i) miscibles entre sí, (ii) los otros polímeros tienen poco, si lo tienen, impacto en las propiedades deseables del polímero de etileno, por ejemplo, ópticas y bajo módulo, y (iii) el polímero de etileno termoplástico de esta invención constituye por lo menos 70, preferentemente por lo menos 75 y más preferentemente por lo menos 80 por ciento en peso de la mezcla. Preferentemente, la mezcla en sí también posee las propiedades de densidad, índice de fusión y punto de fusión indicadas anteriormente.

Los polímeros de olefina cíclica ("COPs") apropiados para su uso en las películas o lámina según la presente

invencción son polímeros de olefina generalmente conocidos que comprenden un anillo hidrocarbonado saturado. Los COPs apropiados comprenden por lo menos 25% en peso de unidades cíclicas, porcentaje en peso que se calcula en base al porcentaje en peso de las unidades monoméricas de olefina que contienen, incluyendo las funcionalizadas para contener, el resto cíclico ("MCCM") que se polimeriza en el COP como un porcentaje del peso total de monómeros polimerizados para formar el COP final. Preferentemente, los COPs comprenden por lo menos 40% en peso, más preferentemente por lo menos 50% en peso y más preferentemente por lo menos 75% en peso de MCCM. El resto cíclico se puede incorporar en la cadena principal de la cadena del polímero (tal como de un tipo de polimerización con apertura de anillo de norborneno) y/o colgante de la cadena principal del polímero (tal como polimerizando estireno (que finalmente se hidrogena a una olefina cíclica) u otro monómero cíclico que contiene vinilo). Los COPs pueden ser homopolímeros basados en un solo tipo de unidad cíclica; copolímeros que comprenden más de un tipo de unidad cíclica; o copolímeros que comprenden uno o más tipos de unidades cíclicas y otras unidades monoméricas incorporadas que no son cíclicas, tales como unidades proporcionadas por o basadas en monómero de etileno. Dentro de los copolímeros, las unidades cíclicas y otras unidades se pueden distribuir de cualquier manera, incluso al azar, alternativamente, en bloques o alguna combinación de estos. El resto cíclico en el COP no necesita ser el resultado de la polimerización de un monómero que comprende el resto cíclico per se, sino que puede ser el resultado de la funcionalización cíclica de un polímero u otra reacción para proporcionar las unidades del resto cíclico o para formar el resto cíclico a partir de un precursor del resto cíclico. Como ejemplo, estireno (que es un precursor de resto cíclico pero no una unidad cíclica para los propósitos de esta invencción) se puede polimerizar a un polímero de estireno (no un polímero de olefina cíclica) y a continuación después ser completa o parcialmente hidrogenado para dar como resultado un COP.

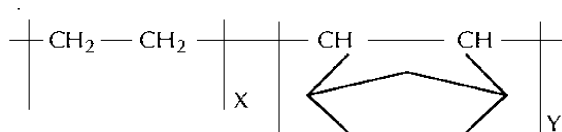
Los MCCM que se pueden usar en los procedimientos de polimerización para proporcionar unidades cíclicas en los COPs incluyen pero no están limitados a, norborneno y norbornenos sustituidos. Como se mencionó anteriormente, las unidades de anillo de hexano cíclico se pueden proporcionar hidrogenando los anillos aromáticos de estireno de polímeros de estireno. Las unidades cíclicas pueden ser un resto mono- o multi-cíclico que es un sustituyente o está incorporado en la cadena principal de polímero de olefina. Tales restos/estructuras cíclicas incluyen ciclobutano, ciclohexano o ciclopentano, y combinaciones de dos o más de estos. Por ejemplo, los polímeros de olefina cíclica que contienen restos de ciclohexano o ciclopentano son polímeros de α -olefina de 3-ciclohexil-1-propeno (alilciclohexano) y vinilciclohexano.

Los COPs incluyen copolímeros de bloques de olefinas cíclicas ("CBCs") preparados mediante la producción de copolímeros de bloques de butadieno y estireno que a continuación se hidrogenan, preferentemente se hidrogenan completamente, a un CBC. Los CBCs preferidos son los polímeros de dibloque (SB), tribloque (SBS) y pentabloque (SBSBS) totalmente hidrogenados. En tales copolímeros de tri y penta-bloque, cada bloque de un tipo de unidad tiene la misma longitud; es decir, cada bloque S es de la misma longitud y cada bloque B es de la misma longitud. El peso molecular (M_n) total antes de la hidrogenación es de 25000 a 1000000 g/mol. El porcentaje de estireno incorporado es de 10 a 99% en peso, preferentemente de 50 a 95% en peso y más preferentemente de 80 a 90% en peso, siendo el resto butadieno. Por ejemplo, el documento WO2000/056783 (A1) describe la preparación de tales tipos de pentabloques de COBs.

Otros COBs se describen en Yamazaki, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 213 (2004) 81-87; y Shin et al., Pure Appl. Chem., Vol. 77, No. 5, (2005) 801-814. En la publicación de Yamazaki (de Zeon Chemical), la polimerización de un COP se describe como basada en una ruta de metátesis de apertura de anillo vía norborneno. Los productos de COP disponibles comercialmente de Zeon Chemical se describen como una poliolefina amorfa con una estructura de anillo voluminosa en la cadena principal, basada en el dicitopentadieno como monómero principal y saturando el doble enlace en la metátesis de apertura de anillo de norborneno con un sustituyente (R) por hidrogenación. El Zeonex 690R es un COP disponible comercialmente vendido por Zeon Chemical.

Otro ejemplo de COPs son los copolímeros de olefina cíclica de la marca Topas comercialmente disponibles de Topas Advanced Polymers GmbH que son copolímeros amorfos transparentes basados en olefinas cíclicas (es decir, norborneno) y olefinas lineales (por ejemplo, etileno), con propiedades térmicas que se incrementan con mayor contenido de olefinas cíclicas.

Preferentemente, tales COPs están representados por la siguiente fórmula con los valores x e y seleccionados para proporcionar polímeros termoplásticos apropiados:



Las capas que comprenden los COP se pueden preparar a partir de COPs o pueden comprender mezclas físicas de dos o más COPs y también mezclas físicas de uno o más COPs con polímeros que no son COPs, con tal de que las mezclas o composiciones de COPs comprendan por lo menos el 25% en peso de contenido de unidades de olefina cíclica en la mezcla o composición total.

Se pueden incluir capas opcionales en las películas o lámina según la presente invención, ya sea como capas internas o microcapas con las capas de polímero de etileno y olefina cíclica o externamente como capas superficiales o de revestimiento. Tales capas internas pueden ser capas simples, que se repiten o que se repiten regularmente. Tales capas opcionales pueden incluir los materiales de capa conocidos que tienen (o proporcionan) suficiente adhesión y proporcionan propiedades deseadas a las películas o lámina, tales como capas de unión, capas de barrera, capas superficiales, etc. Los ejemplos de polímeros específicos que se pueden usar como capas superficiales son polipropileno, poli(óxido de etileno), policaprolactona, poliamidas, poliésteres, poli(fluoruro de vinilideno), poliestireno, policarbonato, poli(metacrilato de metilo), poliamidas, copolímeros de ácido acrílico y etileno, polioximetileno y mezclas de dos o más de estos; y mezclas con otros polímeros que comprenden uno o más de estos. Los polímeros preferidos que se pueden usar como la capa superficial incluyen polietileno, copolímeros de polietileno, polipropileno, copolímeros de polipropileno, poliamida, poliestireno, policarbonato y copolímeros de ácido acrílico y etileno.

Los ejemplos de polímeros específicos que se pueden emplear como capas de unión o adhesivas incluyen: copolímeros de etileno polares tales como copolímeros con acetato de vinilo, ácido acrílico, acrilato de metilo y acrilato de etilo; ionómeros; polímeros y copolímeros de etileno injertados con anhídrido maleico; mezclas de dos o más de estos; y mezclas con otros polímeros que comprenden uno o más de estos.

Los ejemplos de polímeros específicos que se pueden emplear como capas de barrera incluyen: poli(tereftalato de etileno), copolímeros de etileno y alcohol vinílico, poli(cloruro de vinilideno), poliamidas, policetonas, nailon MXD6, mezclas de dos o más de estos; y mezclas con otros polímeros que comprenden uno o más de estos.

Las técnicas para hacer las películas o lámina multicapa según la invención son conocidas en la técnica. Estas películas o lámina comprenden capas alternas de por lo menos el polímero de etileno ("A") y los polímeros de olefina cíclica ("B") que a menudo se representa como una estructura repetitiva ABABA ... o BABAB También se debe entender que la estructura multicapa de la invención puede incluir tipos adicionales de capas. Por ejemplo, estas otras capas pueden incluir capas de unión, capas adhesivas, capas de barrera y/u otras capas de polímero para una estructura que se repite como: ABCABC ...; ABCDABCD ... y similares.

La película o lámina de polímero multicapa que tiene por lo menos 4 capas delgadas alternas (por lo menos dos pares de capas de cada una de A y B) se puede preparar mediante la coextrusión de una estructura de microcapas (a veces también denominada estructura de "nanocapa") de por lo menos dos materiales poliméricos. Las películas o láminas están compuestas por capas alternas de dos o más componentes con un espesor de capa individual que varía desde la escala del micrómetro (" μm ") hasta el nanómetro ("nm") o escala "nano", como se discutirá adicionalmente a continuación. Un aparato de coextrusión multicapa típico se ilustra generalmente en la Figura 1. El bloque de alimentación para un sistema multicapa multicomponente usualmente combina los componentes poliméricos en una estructura de capas de los diferentes materiales componentes. Como es sabido por las personas practicantes en este campo, el espesor de la capa de partida (sus porcentajes en volumen relativos) se usan para proporcionar el deseado espesor relativo de las capas A y B en la película final.

Para una estructura de dos componentes, el material polimérico "A" y el material polimérico "B" se coextruyen inicialmente en una configuración de corriente de alimentación en capas "AB" o "ABA" de partida, en la que "A" representa una capa y "B" representa una capa. A continuación, se pueden aplicar técnicas conocidas de multiplicador de capa para multiplicar y adelgazar las capas resultantes de la corriente de alimentación. La multiplicación de capa usualmente se realiza dividiendo la corriente de alimentación inicial en 2 o más canales y "apilando" los canales. Como es sabido por las personas profesionales en este campo, la fórmula general para el cálculo del número total de capas en una estructura multicapa usando un bloque de alimentación y multiplicadores de capa idéntica repetida es: $N_t = (N_i)(F)^n$ en la que: N_t es el número total de capas en la estructura final; N_i es el número inicial de capas producidas por el bloque de alimentación, usualmente 2 o 3; F es el número de multiplicaciones de capa en un multiplicador de una sola capa, usualmente el "apilamiento" de 2 o más canales; y n es el número de multiplicaciones de capa idénticas que se emplean.

Para las estructuras multicapa de dos materiales A y B componentes, se emplea frecuentemente una estructura inicial de tres capas ABA para dar como resultado una película o lámina final en la que las capas externas son las mismas en ambos lados de la película o lámina después de la (s) etapa (s) de multiplicación de capa. Cuando se pretende que las capas A y B en la película o lámina final sean generalmente de igual espesor e iguales porcentajes en volumen, las dos capas A en la estructura de capa ABA inicial tienen la mitad del espesor de la capa B pero, cuando se combinan juntas en la multiplicación de capa, proporcionan el mismo espesor de capa (exceptuando las dos capas externas más delgadas) y comprende la mitad del volumen en porcentaje. Como se puede ver, dado que el procedimiento de multiplicación de capa divide y apila la estructura inicial varias veces, siempre se combinan dos capas A externas cada vez que la corriente de alimentación se "apila" y a continuación se suman para igualar el espesor de la capa B. En general, los espesores iniciales de capa A y B (porcentajes de volumen relativos) se usan para proporcionar los espesores relativos deseados de las capas A y B en la película final. Dado que la combinación de dos capas adyacentes similares parece producir solo una única capa discreta para propósitos de recuento de capas, las personas profesionales en este campo usan la fórmula general $N_t = (2)^{(n+1)} + 1$ para el cálculo del número total de capas "discretas" en una estructura multicapa usando un bloque de alimentación "ABA" y multiplicadores de capa idéntica repetida en la que N_t es el número total de capas en el estructura final; se producen 3 capas iniciales

por el bloque de alimentación; una multiplicación de capa es la división y el apilamiento de 2 canales; y n es el número de multiplicaciones de capa idéntica que se emplean.

Un sistema de coextrusión de dos componentes apropiado (por ejemplo, repeticiones de "AB" o "ABA") tiene dos extrusores de un solo tornillo de 1.91 cm (¾ de pulgada) conectados por una bomba para masa fundida a un bloque de alimentación de coextrusión. Las bombas para masa fundida controlan las dos corrientes de masa fundida que se combinan en el bloque de alimentación en forma de dos o tres capas paralelas en una corriente de alimentación multicapa. El ajuste de la velocidad de la bomba para masa fundida varía los volúmenes (espesores) de capa relativos y, de este modo, la relación de espesor de la capa A a la capa B. Desde el bloque de alimentación, la masa fundida de la corriente de alimentación pasa a través de una serie de elementos multiplicadores. Las personas expertas en la técnica entenderán que el número de extrusores usados para bombear corrientes de masa fundida al bloque de alimentación en la fabricación de las estructuras de la invención generalmente es igual al número de componentes diferentes. De este modo, un segmento de repetición de tres componentes en la estructura multicapa (ABC ...), requiere tres extrusores.

Los ejemplos de procedimientos y tecnología de bloque de alimentación conocidos se ilustran en el documento WO 2008/008875; patente de EE.UU. 3,565,985; patente de EE.UU. 3,557,265; y patente de EE.UU. 3,884,606. Las etapas del procedimiento de multiplicación de capa son generalmente conocidas en la técnica y se muestran, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. 5,094,788 y 5,094,793 que enseñan la formación de una corriente de flujo multicapa dividiendo una corriente de flujo multicapa que contiene los materiales resinosos termoplásticos en primera, segunda y opcionalmente otras subcorrientes y combinando las múltiples subcorrientes de un modo de apilamiento y compresión, formando por ello una corriente de flujo multicapa. Según sea necesario, dependiendo de los materiales que se empleen para la producción de película o lámina y las estructuras de película o lámina deseadas, se pueden proporcionar películas o lámina que comprenden 2 o más capas de la corriente de flujo multicapa mediante técnicas de encapsulación, como se muestra en la Patente de EE.UU. 4,842,791 encapsulando con una o más capas de encapsulación generalmente circulares o rectangulares apiladas alrededor de un núcleo; como se muestra en la patente de EE.UU. 6,685,872 con una capa encapsulante generalmente no uniforme circular; y/o como se muestra por el documento WO2010/096608A2 en el que las películas o lámina multicapa encapsuladas se producen en un procedimiento de boquilla anular.

Se ha encontrado que la barrera a la humedad mejorada requiere por lo menos 2 pares de capas y las películas o láminas multicapa de la presente invención generalmente tienen por lo menos 4 capas discretas (por ejemplo, dos unidades repetidas que comprenden una capa de polímero de etileno y una capa de polímero de olefina cíclica). Las capas individuales de A y B pueden tener cada una un espesor de 20 nm o más, de modo que un par AB puede tener un espesor de 40 nm o más, y una película de 4 capas discretas (ABAB) puede tener un espesor de 80 nm o más. Preferentemente, las películas o láminas según la presente invención tienen por lo menos 10 capas discretas, más preferentemente tienen por lo menos 15 capas discretas, más preferentemente tienen por lo menos 20 capas discretas, más preferentemente tienen por lo menos 30 capas discretas, más preferentemente tienen por lo menos 50 capas discretas, más preferentemente tienen por lo menos 100 capas discretas, y más preferentemente tienen por lo menos 200 capas discretas. Dependiendo del tipo y número de multiplicadores de capa empleados, las películas o láminas según la presente invención pueden tener un gran número de capas, fácilmente hasta 10000 capas. Sin embargo, para sus usos más comunes, que incluyen su uso como capa en una estructura más gruesa, y que usa equipo típico de procedimiento de producción, se ha encontrado que, para obtener las capas e interfaces de material discreto deseadas, puede haber hasta 5000 capas discretas; en general, menos de 3000 capas discretas, y preferentemente hay menos de 1000 capas discretas, más preferentemente menos de 800 capas discretas; más preferentemente menos de 600 capas discretas; y más preferentemente menos de 500 capas discretas. En un ejemplo, la película multicapa de la presente invención tiene 257 capas discretas. Las realizaciones preferidas de esta invención incluyen los intervalos específicos de números de capas que combinan cualquiera de los números de capas inferiores descritos anteriormente con cualquiera de los números de capas superiores, tales como, por ejemplo, las realizaciones preferidas que comprenden combinaciones específicas de 10 a 5000 capas; de 15 a 1000 capas; y de 20 a 500 capas.

Como se indicó anteriormente, las capas individuales A y B de la película de microcapas pueden tener espesores medios de 1 nm o más. Las capas individuales A y B pueden tener espesores medios de 10 nm o más, 20 nm o más, 30 nm o más, o 50 nm o más, o 100 nm o más, o 200 nm o más, o 250 nm o más, o 300 nm o más. Las capas individuales A y B pueden tener espesores medios de 3000 nm o menos, 2000 nm o menos, 1000 nm o menos, 800 nm o menos, 500 nm o menos, 450 nm o menos, 300 nm o menos, 250 nm o menos, 200 nm o menos, 100 nm o menos, u 80 nm o menos. En una bicapa dada AB o película o lámina (AB)_n, las capas A y B pueden tener el mismo o sustancialmente el mismo espesor, o pueden tener espesores diferentes e independientemente seleccionados o establecidos. Las películas o láminas en las que las capas tienen un espesor medio de 250 a 450 nm, o de 275 a 325 nm, aumentan de manera deseable las velocidades de transmisión de oxígeno y vapor de agua (es decir, buenas propiedades de barrera). Tener la capa B de polímero de etileno con un espesor medio de 250 a 450 nm es deseable, particularmente (pero no exclusivamente) cuando el polímero de etileno es HDPE.

En una película o lámina (AB)_n, el espesor medio de las capas A y el espesor medio de las capas B no son necesariamente iguales o sustancialmente iguales en toda la película o lámina. Preferentemente, las capas A y B en una película o lámina dada (AB)_n son sustancialmente del mismo espesor medio entre sí. Independientemente del

espesor relativo de las capas A y B, preferentemente, el espesor de las capas A y las capas B en una película o lámina dada $(AB)_n$ son sustancialmente iguales (A a A ; y B a B) en toda la película o lámina.

En general, el espesor total de las películas o láminas multicapa según la presente invención depende del rendimiento necesario de la película o lámina y, en particular, de si se usa en combinación con capas superficiales y/o como contribución de capa o un componente de una estructura más gruesa tal como un perfil o parísón. En general, excluyendo otras capas no microcapa, capas superficiales y similares que se puedan incluir en una estructura o artículo final, las películas o lámina tienen un espesor de por lo menos 80 nm y más, por ejemplo, 100 nm y más, hasta aproximadamente 7.5 mm (295 mil) de espesor. Preferentemente para proporcionar niveles suficientes y deseados de propiedades físicas y rendimiento de barrera y sin incluir ninguna capa superficial que se emplee típicamente, las películas o láminas según la invención tienen un espesor de por lo menos 150 nm, preferentemente por lo menos 225 nm, preferentemente por lo menos 400 nm, más preferentemente por lo menos 800 nm, más preferentemente por lo menos 1 micrómetro ("µm") (0.04 mil), más preferentemente por lo menos 10 µm (0.39 mil), y más preferentemente por lo menos 100 µm (3.94 mil).

Para uso como películas o láminas para varias aplicaciones conocidas de películas o lámina o como capas en estructuras más gruesas y para mantener un peso ligero y bajos costes, el espesor total de las películas o láminas multicapa según la presente invención (sin incluir ninguna capa superior o microcapas) es preferentemente menor o igual a 1 mm (39.4 mil), preferentemente menos de 0.5 mm (19.7 mil), más preferentemente menor o igual a 100 µm (3.94 mil), y más preferentemente menor o igual a 10 µm (0.394 mil).

Según las funciones que las capas A y B están diseñadas para desempeñar en las películas o láminas y para optimizar los rendimientos de los pares de microcapas, los espesores de capa se pueden ajustar mediante los caudales relativos para cada material, el número de multiplicaciones de capa y/o el espesor final de la película o lámina. Según sea necesario o deseado, el espesor de la capa individual de las capas A y B se puede controlar y ajustar por separado con relación unas de otras alterando los caudales relativos y los porcentajes de volumen relativos en el extruido inicial antes de la multiplicación de capa. Los espesores de las capas en las películas o lámina finales, una vez que se han establecido sus porcentajes de volumen relativos en la estructura de microcapa, se pueden controlar por el número de capas (número de multiplicaciones) y/o el espesor final de la película o lámina. Cuantas más multiplicaciones de capa para un espesor determinado de película o lámina más capas delgadas da, al igual que reduciendo por estirado el espesor general de la película o lámina para cualquier número dado de capas. Para los espesores de capa delgada en la película o lámina según la presente invención, el espesor se determina más fácilmente midiendo el espesor final de la película y calculando el espesor de la capa a partir del número conocido de capas y los porcentajes de volumen (espesor) relativos de los materiales de polímero en las capas, incluyendo cualquier capa superficial o externa. Las fotomicrografías de las secciones transversales de la película también se pueden ver mediante técnicas conocidas para determinar o confirmar los espesores de capa.

Para obtener los equilibrios deseados de barrera de humedad y otras propiedades, el espesor medio de las microcapas individuales en las películas o lámina multicapa según la presente invención es generalmente de 1 nm a 3000 nm (0.118 mil). Preferentemente para proporcionar una continuidad de la capa suficiente y deseada y niveles de barrera de vapor de humedad y propiedades de tenacidad, propiedades físicas y rendimiento, el espesor medio es de por lo menos 2 nm, preferentemente por lo menos 5 nm, preferentemente por lo menos 10 nm, más preferentemente por lo menos 20 nm, y lo más preferentemente por lo menos 25 nm. Para mantener buenos niveles de barrera, peso ligero y bajo coste y dependiendo de la optimización de los rendimientos de los pares de microcapas, el espesor medio de las microcapas individuales en las películas o lámina multicapa según la presente invención es preferentemente menor o igual a 2000 nm (0.079 mil), preferentemente menor o igual a 1500 nm (0.059 mil), preferentemente menor o igual a 800 nm (0.0315 mil), preferentemente menor o igual a 700 nm, preferentemente menor o igual a 500 nm, preferentemente menor o igual a 400 nm, y más preferentemente menor o igual a 50 nm. Las realizaciones preferidas de esta invención incluyen los intervalos de espesor de capa específicos que combinan cualquiera de los espesores de capa inferiores descritos anteriormente con cualquiera de los espesores de capa superiores, tales como, por ejemplo, las realizaciones preferidas que comprenden espesores de capa específicos de 10 a 1500 nm, preferentemente de 15 a 1000 nm, y más preferentemente de 20 a 500 nm.

Según sea necesario para obtener las combinaciones deseadas de rendimiento, propiedades y/o coste de la película, las capas A y B pueden tener diferentes proporciones (porcentaje en volumen) en las estructuras de película o lámina según la invención. Por ejemplo, la capa de polímero A de olefina cíclica más cara puede ser de 10 a 90 por ciento en volumen en las estructuras de película o lámina según la invención, pero es preferentemente menor de 60% en volumen, más preferentemente menor de 55% en volumen, más preferentemente menor de 50% en volumen, más preferentemente menos de 45% en volumen y más preferentemente menos de 40% en volumen. A la inversa, la capa B de polímero de etileno puede ser de 90 a 10 por ciento en volumen en las estructuras de película o lámina según la invención, pero es preferentemente por lo menos de 40% en volumen, preferentemente por lo menos de 45% en volumen, más preferentemente por lo menos de 50% en volumen, más preferentemente por lo menos de 55% en volumen, y más preferentemente por lo menos de 60% en volumen.

Como se indicó anteriormente, las estructuras de película o lamina multicapa según la presente invención se pueden emplear o proporcionar ventajosamente como capas en estructuras más gruesas que tienen capas superficiales u otras capas internas que proporcionan estructura u otras propiedades en el artículo final. Por ejemplo, en un aspecto

de la presente invención, las capas externas o superficiales que tienen propiedades adicionales deseables, tales como tenacidad, imprimabilidad y similares, se emplean ventajosamente en cada lado de las películas o lámina según la invención para proporcionar películas o lámina apropiadas para envasado y muchas otras aplicaciones en las que sus combinaciones de barrera a la humedad, propiedades físicas y bajo coste serán apropiadas. En otro aspecto de la presente invención, las capas de unión se pueden usar con las estructuras de película o lámina multicapa según la presente invención.

Cuando se emplea de esta manera en una estructura o artículo estratificado con una superficie externa o capas superficiales y otras capas internas opcionales, la película o lámina de microcapa según la presente invención se puede usar para proporcionar por lo menos el 5% en volumen de una película o lámina deseable, incluyendo en forma de un perfil, tubo, paríson u otro artículo estratificado, cuyo resto se compone de hasta 95% en volumen de la superficie externa adicional o capas superficiales y/o capas internas. En realizaciones preferidas de la estructura o artículo estratificado, la película o lámina de microcapa según la presente invención proporciona por lo menos 10% en volumen, preferentemente por lo menos 15% en volumen, preferentemente por lo menos 20% en volumen, más preferentemente por lo menos 25% en volumen, y más preferentemente a menos el 30% en volumen del artículo estratificado. En otras realizaciones preferidas de la estructura o artículo estratificado, la película o lámina de microcapa según la presente invención proporciona hasta el 100% en volumen, preferentemente menos del 80% en volumen, preferentemente menos del 70% en volumen, más preferentemente menos del 60% en volumen, y más preferentemente menos del 50% en volumen.

Además, las películas o lámina multicapa según la presente invención, especialmente cuando se encuentran en una realización de una estructura o artículo estratificado, se pueden fabricar en la forma de o conformar en forma de varios artículos, por ejemplo, boquillas de conformación, boquillas de perfil, termoformar, conformar al vacío o conformar a presión. Además, por ejemplo, mediante el uso de boquillas de conformación, las películas o lámina multicapa se pueden fabricar en la forma de o conformar en forma de una variedad de formas útiles que incluyen perfiles, tubos y similares. Los parísones que comprenden las estructuras de película o lámina multicapa se pueden emplear en procedimientos conocidos de moldeo por soplado para proporcionar varios tipos de botellas u otros recipientes también según la presente invención.

Los siguientes experimentos son solo con el propósito de ilustración y no se desea que limiten el alcance de las reivindicaciones, que se adjuntan a la presente.

Experimentos

En los presentes experimentos, las películas experimentales según la presente invención (a menos que se indique que son "controles") se preparan a partir de capas de polímero de etileno (es decir, polietileno de alta densidad ("HDPE") o polipropileno ("PP") coextruidas con capas de polímero de olefina cíclica (es decir, copolímero de olefina cíclica ("COC") o copolímeros de bloques cíclicos ("CBC1" o "CBC2")).

Se extruyen películas de control de una capa de cada uno de HDPE, PP, COC y resinas CBC y se ensayan como se describe a continuación para determinar sus valores de control de la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) y valores de control de la velocidad de transmisión de vapor de agua de la película (WVTR).

La Tabla 1 resume los materiales de COP dando sus nombres comerciales, densidad, unidad cíclica, porcentaje en peso de las unidades cíclicas, película de control. El material de COC Zeonex, resina COC marca 690R está disponible comercialmente de Zeon Chemical y las resinas CBC de los materiales de COP HP030 y HP040 están disponibles comercialmente de The Dow Chemical Company; se pueden obtener materiales comparables de Taiwan Synthetic Rubber Corporation.

Tabla 1 – COP'-s

COP	Nombre comercial	Densidad (g/cm ³)	MFR (g/10 min) a 280°C/2.16 kg	Unidad de olefina cíclica	% en peso de unidad de olefina cíclica	OTR (cm ³ -mm/m ² .día.atm) ((cm ³ -mil/100in ² .día.atm))	WVTR (g-mm/m ² .día) ((g-mil/100in ² .día))
Copolímero de olefina cíclica (COC)	Zeonex 690R	1.01	20	Cadena principal de ciclopentano	>25%	33.5 (85)	0.17 (0.44)
Copolímero de bloques cíclicos 1 (CBC1)	HP030	0.941	39	Pentabloque de estireno hidrogenado	>40%	146.6 (372)	0.43 (1.1)
Copolímero de bloques cíclicos 2 (CBC2)	HP040	0.931	15	Pentabloque de estireno hidrogenado	>40%	171.0 (434)	0.56 (1.43)

5 La Tabla 2 resume las designaciones del material de polímero de etileno, los nombres comerciales y los valores de la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) de la película de control y los valores de la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR) de la película de control.

Tabla 2 - Polímeros de etileno

	Nombre comercial	MFR (g/10 min) a 190°C/2.16 kg	Densidad (g/cm ³)	OTR (cm ³ -mm/m ² .día.atm) ((cm ³ -mil/100in ² .día.atm))	WVTR (g-mm/m ² .día) ((g-mil/100in ² .día))
HDPE1	ELITE5960G	0.85	0.96	34.2 (86.8)	0.11 (0.27)
HDPE2	ND	ND	0.963	21.8 (55.4)	0.08 (0.20)
HDPE3	ND	ND	0.97	15.4 (39.1)	0.05 (0.13)
PP	H349-02	2 (230°C/2.16 kg)	0.90	69.1 (175.4)	0.27 (0.68)

La resina de HDPE de marca ELITE 5960G y la resina de PP de marca H349-02 están disponibles comercialmente en The Dow Chemical Company.

10 Se preparan películas experimentales que tienen 257 capas delgadas de polímero de etileno (EP) y polímero de olefina cíclica (COP) alternos en las que los espesores de la capa final resultante proporcionados por los espesores finales a los que se reducen por estirado las películas. El espesor nominal de la película ("Nom. Film Thickness"), el espesor nominal de la capa COP, el espesor nominal del polímero de etileno ("Nom. Et. Pol. Thickness") y el porcentaje en volumen total de la capa superficial (incluye ambas capas superficiales) se dan en las Tablas a continuación. Las composiciones de la película de microcapa (que incluyen la (s) capa (s) externa (s)) basadas en los porcentajes de volumen de los dos tipos de capas (% en volumen de la capa de EP a % en volumen de la capa de COP) eran:

Serie 1 (HDPE1/COC) - 67/33 (alrededor de 67% (ABAB)n y A = B en % en volumen; alrededor de 33% de capas externas de HDPE1)

20 Serie 2 (HDPE1/CBC1) - 83/17 (alrededor de 67% (ABAB)n y A = 3B en % en volumen; alrededor de 33% de capas externas de HDPE1)

Serie 3 (HDPE1/CBC2) - 83/17 (alrededor de 67% (ABAB)n y A = 3B en % en volumen; alrededor de 33% de capas externas de HDPE1)

25 Serie 6 (PP/COC) - 83/17 (alrededor de 67% (ABAB)n y A = 3B en % en volumen; alrededor de 33% de capas externas de HDPE1)

ES 2 735 541 T3

Serie 7 (PP/CBC) - 83/17 (alrededor de 67% (ABAB)_n y A = 3B en % en volumen; alrededor de 33% de capas externas de HDPE1)

Serie 8 (PP/CBC) - 83/17 (alrededor de 67% (ABAB)_n y A = 3B en % en volumen; alrededor de 33% de capas externas de HDPE1)

5 Serie 9 (HDPE2/COC) - 83/17 (alrededor de 67% (ABAB)_n y A = 3B en % en volumen; alrededor de 33% de capas externas de HDPE1)

Serie 10 (HDPE3/COC) - 83/17 (alrededor de 67% (ABAB)_n y A = 3B en % en volumen; alrededor de 33% de las capas externas de HDPE1)

10 Serie 11 (HDPE2/CBC1) - 83/17 (alrededor de 67% (ABAB)_n y A = 3B en % en volumen; alrededor de 33% de capas externas de HDPE1)

Serie 12 (HDPE3/CBC1) - 83/17 (alrededor de 67% (ABAB)_n y A = 3B en % en volumen; alrededor de 33% de capas externas de HDPE1)

15 Las películas multicapa experimentales de 257 capas con capas B de polímero de etileno (HDPE) o PP y capas A de polímero de olefina cíclica (COC, CBC1 o CBC2) (polímero de etileno como capas externas) alternas se prepararon mediante un procedimiento de película fundida como se resume en general en la Figura 1 y que incluye el procedimiento de bloque de alimentación como se muestra en general en la Patente de EE.UU. 3557265 y una etapa de multiplicación de capa como se muestra en general en la Patente de EE.UU. 5094793.

20 En general, según el dibujo esquemático de una coextrusión multiplicadora de capa en la FIG. 1, los polímeros A y B se extruyen mediante dos extrusores de un solo tornillo de 1.9 cm (¾ de pulgada) conectados mediante una bomba para masa fundida a un bloque de alimentación de coextrusión con una configuración de bloque de alimentación BAB (como se describe anteriormente). Las bombas para masa fundida controlan las dos corrientes de masa fundida que se combinan en el bloque de alimentación; al ajustar la velocidad de la bomba para masa fundida, se puede variar el espesor de la capa relativa, es decir, la relación de A a B. El bloque de alimentación proporciona una corriente de alimentación a los multiplicadores de capa como 3 capas paralelas en una configuración BAB con B dividida en espesores iguales de capa B a cada lado de la capa A en las relaciones de volumen A:B totales que se muestran en las tablas. A continuación, se emplean multiplicaciones de siete capas, dividiendo cada una la corriente en 2 canales y apilándolos para proporcionar una película final que tiene 257 microcapas discretas alternas. Las capas superficiales de polietileno que son alrededor del 33 por ciento en volumen de la película final se proporcionan a cada superficie (16.5% en volumen a cada lado de la película) mediante extrusores adicionales.

30 Las temperaturas de extrusores, multiplicadores y boquilla se fijan a 240°C para todas las corrientes y capas de los productos multicapa para asegurar la igualdad de las viscosidades de las dos masas fundidas de polímero. El extruido multicapa se extruye en una boquilla plana de 35.5 cm (14 pulgadas) que tiene una abertura de boquilla de 508 μm (20 mil) a un rodillo de enfriamiento que tiene una temperatura de 80°C sin casi ninguna separación entre la boquilla y el rodillo de enfriamiento y que proporciona un enfriamiento relativamente rápido de la película. El caudal total es de alrededor de 1.36 kg/h (3 lbs/hr). Las películas multicapa se coextruyen en forma de películas de varios espesores nominales (de 25.5 a 203.2 μm, de 1 a 8 milésimas de pulgada) variando la velocidad del rodillo de enfriamiento según sea necesario para obtener la reducción deseada. Por ejemplo, aumentar la velocidad del rodillo de enfriamiento reduce el espesor total de la película y, en consecuencia, los espesores de capa individual. De este modo, variando los porcentajes de volumen relativos de las capas A y B como se muestra anteriormente y añadiendo 33 por ciento de volumen como capas superficiales externas desde el extrusor de capa superficial adicional, produce los espesores de capa nominales de COP variables en las llamadas películas de microcapas de 33 a 530 nm como se muestra en las Tablas. Los espesores de capa de COP nominales se calculan a partir del número de capas, la relación de composición, el porcentaje de volumen superficial y el espesor total de la película. Como se puede ver, las velocidades de transmisión de oxígeno y vapor de agua se miden y varían a medida que se varían los espesores de capa de COC o CBC.

45 Como también se indica en el resumen de resultados de la Tabla 3 a continuación, se preparan dos películas experimentales de control de 5 capas (4 y 5) como películas de control con capas alternas de polímero de etileno (EP) y polímero de olefina cíclica (COP) como se muestra a continuación y que tienen capas de COP relativamente más gruesas (8382 nm).

50 Las películas experimentales 4 y 5 se preparan según el procedimiento de película anterior, excepto que no hay etapas de multiplicador. Las temperaturas de extrusores y boquilla se fijan en 240°C para todas las corrientes y capas de los productos multicapa para asegurar la igualdad de las viscosidades de las dos masas fundidas de polímero. El extruido multicapa se extruye en una boquilla plana de 35.5 cm (14 pulgadas) que tiene una abertura de 508 μm (20 mil) a un rodillo de enfriamiento que tiene una temperatura de 80°C casi sin separación entre la boquilla y el rodillo de enfriamiento y proporciona un enfriamiento relativamente rápido de la película. El caudal total es de alrededor de 1.36 kg/h (3 lbs/hr). Los espesores de capa de COP nominales se calculan a partir del número de capas, la relación de composición, el porcentaje de volumen superficial y el espesor total de la película. Las velocidades de transmisión de oxígeno y vapor de agua se miden y se indican a continuación.

Para evaluar el rendimiento de barrera al vapor de humedad y al oxígeno de las películas multicapa descritas anteriormente, se calculan las propiedades de barrera teóricas para las películas estratificadas usando un modelo establecido para predecir las propiedades de las películas multicapa a partir de las propiedades de las capas de película individuales. Como se sabe en la técnica, las permeabilidades al vapor de agua y al oxígeno de una película multicapa se pueden calcular o predecir a partir de los datos de control de monocapa (véase W.J. Schrenk y T. Alfrey, Jr., POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, noviembre de 1969, volumen 9, No. 6; pp. 398-399). Este modelo de serie para conjuntos estratificados da la permeabilidad del gas como

$$P = \left(\frac{\Phi_A}{P_A} + \frac{1-\Phi_A}{P_B} \right)^{-1} \quad (\text{Ecuación 1})$$

en la que Φ_A es la fracción de volumen del componente A, y P_A y P_B son las permeabilidades de las películas de control extruidas del componente A y del componente B, respectivamente.

Usando los valores de película de control de EP y COP determinados (por ejemplo, 0.27 para P_{HDPE1} y 0.44 para P_{COC}) de los ensayos de película de control, la Ecuación 1 da las permeabilidades predichas o calculadas de las películas multicapa. Por ejemplo, como se muestra en la Tabla 3 para la serie de películas 1, se esperaría que un conjunto estratificado de HDPE1/COC (67/33) tenga una permeabilidad de 0.12 g mm/m².día (0.31 g mil/100in².día) y, como se muestra en la Tabla 4 para la serie de películas 6, un conjunto estratificado de PP/COC (67/33) tendría una permeabilidad de 0.24 g mm/m².día (0.62 g mil/100in².día). Este modelo se usó para preparar todas las velocidades de transmisión de vapor de agua u oxígeno "calculadas" que se muestran como controles en las tablas a continuación. Como se puede ver en la Tabla 3, los valores calculados corresponden generalmente a las velocidades que se observan para una película de 5 capas más simple que tiene los números y espesores de capa convencionales.

Métodos de ensayo

Las películas incrustadas se microtoman a través del espesor a -75°C con un crio-ultramicrotomo (MT6000-XL de RMC) y las secciones transversales se examinan con un microscopio de fuerza atómica (AFM) para visualizar las capas y la morfología dentro de las capas. Las imágenes de fase y altura o la sección transversal se registran simultáneamente a temperatura ambiente en aire usando el modo de tapping de la sonda de barrido Nanos MultiMode de Nanoscope (Digital Instruments). Una región de la sección transversal de una película con 66 nm (es decir, película de 25.4 μm (1 mil)) y 530 nm (es decir, película de 203 μm (8 mil)) de espesor de capas de HDPE1 y COC y composición de HDPE1/COC 67/33 confirma que las capas están bien definidas y son continuas. Aunque hay cierta falta de uniformidad, se observa que el espesor medio de la capa es bastante cercano al espesor nominal de capa calculado a partir del espesor de la película, la relación de composición y el número total de capas.

Las permeabilidades al vapor de agua a 38°C, 100% de humedad relativa y 1 atm de presión se miden con un Permatran-W 3/31 de MOCON. El instrumento está calibrado con una película de poliéster de un espesor de 25 μm, certificada por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, de características conocidas de transporte de vapor de agua. Las muestras se preparan y se realiza la WVTR según la norma ASTM F1249.

Las permeabilidades al oxígeno a 23°C, 0% de humedad relativa y 1 atm de presión se miden con un MOCON OX-TRAN 2/20. El instrumento está calibrado con una película de Mylar certificada por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología de características conocidas de transporte de O₂. Las muestras se preparan y se realiza la WVTR según la norma ASTM D3985.

Usando los instrumentos comerciales MOCON, las permeabilidades al vapor de agua (P) se miden primero en películas de control extruidas: HDPE, PP, COC y CBC. A continuación, las permeabilidades al vapor de agua (P) se miden en HDPE1/COC, HDPE1/CBC1, y películas multicapa HDPE1/CBC2.

Las permeabilidades al vapor de agua (WVTR) como se muestra en las Tablas 3 y 4 y las permeabilidades al oxígeno (OTR) como se muestra en las Tablas 5 y 6 se miden en las películas multicapa de HDPE/COP y PP/COP preparadas como se describe anteriormente.

Tabla 3 - Velocidades de transmisión de vapor de agua para películas multicapa basadas en HDPE

Espesor nominal de la capa de COP (mm)	Capa superficial total. % en vol.	HDPE1/COC		HDPE1/CBC1		HDPE1/CBC2	
		Película exptl. Serie No.1	WVTR (g mm/m ² .día) ((g-mil/100in ² .día))	Película exptl. Serie No.2	WVTR (g mm/m ² .día) ((g-mil/100in ² .día))	Película exptl. Serie No.3	WVTR (g mm/m ² .día) ((g-mil/100in ² .día))
33	33	1A	0.06 (0.14)	2 A	0.075 (0.19)	3A	0.07 (0.18)
66	33	1B	0.08 (0.21)	2B	0.118 (0.30)	3B	0.091 (0.23)
132	33	1C	0.09 (0.22)	2C	0.12 (0.31)	3C	0.10 (0.25)
265	33	1D	0.091 (0.23)	2D	0.13 (0.32)	3D	0.102 (0.26)
530	33	1E	0.091 (0.23)	2E	0.13 (0.32)	3E	0.102 (0.26)
8382	33	Película 4 de control	0.13 (0.32)	Película 5 de control	0.18 (0.46)		
		Calculado	0.12 (0.31)	Calculado	0.14 (0.36)	Calculado	0.15 (0.37)

Tabla 4 - Velocidades de transmisión de vapor de agua para películas multicapa basadas en PP

Espesor nominal de la capa de COC/CBC (mm)	Capa superficial total. % en vol.	PP/COC		PP/CBC1		PP/CBC2	
		Película exptl. Serie No.6	WVTR (g mm/m ² .día) ((g-mil/100in ² .día))	Película exptl. Serie No.7	WVTR (g mm/m ² .día) ((g-mil/100in ² .día))	Película exptl. Serie No.8	WVTR (g mm/m ² .día) ((g-mil/100in ² .día))
33	33	6A	0.22 (0.56)	7A	0.25 (0.63)	8A	0.31 (0.79)
66	33	6B	0.24 (0.60)	7B	0.29 (0.73)	8B	0.33 (0.84)
Control	Control	Calculado	0.244 (0.62)	Calculado	0.29 (0.73)	Calculado	0.30 (0.75)

- 5 Como se muestra en la Tabla 3, para los sistemas multicapa HDPE/COC y HDPE/CBC, los datos de permeabilidad en el intervalo de espesor de capa ensayado (de 33 a 530 nm) eran más bajos que el cálculo del modelo de serie a partir de los datos de control de monocapa. Las permeabilidades de las películas con capas de COC o CBC de 33 nm de espesor eran alrededor de 2 veces más bajas que las predicciones del modelo de serie. Sin embargo, como se muestra en la Tabla 4, no se observaron mejoras en la permeabilidad al vapor de agua con respecto a la predicción del modelo de serie a partir de los datos de control de monocapa para los tres sistemas basados en PP/COC o PP/CBC.

Tabla 5 - Velocidad de transmisión de oxígeno para películas multicapa de HDPE

Espesor nominal de la capa de COC/CBC (nm)	Capa superficial total. % en vol.	HDPE1/COC		HDPE2/COC		HDPE3/COC	
		Película exptl. Serie No.1	OTR (cm ³ -mm/m ² .día.atm) ((cm ³ -mil/100in ² .día))	Película exptl. Serie No.9	OTR (cm ³ -mm/m ² .día.atm) ((cm ³ -mil/100in ² .día))	Película exptl. Serie No.10	OTR (cm ³ -mm/m ² .día.atm) ((cm ³ -mil/100in ² .día))
33	33	1A		9A	30.2 (76.7)	10A	27.3 (69.4)
66	33	1B	34.9 (88.5)	9B	26.9 (68.3)	10B	20.7 (52.6)
132	33	1C	30.3 (76.8)	9C	23.3 (59.2)	10C	17.4 (44.1)
		calculado	34.3 (87.1)	calculado	23.2 (58.9)	calculado	17.0 (43.1)

Tabla 6 - Velocidad de transmisión de oxígeno para películas multicapa de HDPE

Espesor nominal de la capa de COC/CBC (nm)	Capa superficial total. % en vol.	HDPE1/CBC1		HDPE2/CBC1		HDPE3/CBC1	
			OTR		OTR		OTR
		Película exptl. Serie No.2	(cm ³ -mm/m ² .día.atm) ((cm ³ -mil/100in ² .día))	Película exptl. Serie No.11	(cm ³ -mm/m ² .día.atm) ((cm ³ -mil/100in ² .día))	Película exptl. Serie No.12	(cm ³ -mm/m ² .día.atm) ((cm ³ -mil/100in ² .día))
33	33	2A		11A	39.2 (99.4)	12A	31.8 (80.7)
66	33	2B	52.6 (133.6)	11B	31.3 (79.5)	12B	28.1 (71.2)
132	33	2C	58.6 (148.6)	11C	26.4 (67.1)	12C	24.2 (61.5)
		calculado	46.4 (117.8)	calculado	25.5 (64.8)	calculado	18.2 (46.1)

5 No se observaron mejoras en la permeabilidad al oxígeno con respecto a la predicción del modelo de serie a partir de los datos de control de monocapa para varias muestras de HDPE/COC y HDPE/CBC en las Tablas 5 y 6 anteriores.

Variación de la densidad del HDPE

10 Se comparan tres HDPEs de densidad diferente (HDPE1, HDPE2 y HDPE3 de la Tabla 2) para ver el efecto de la densidad de HDPE en WVTR en sistemas de HDPE/COC y HDPE/CBC. Las densidades son 0.96, 0.963 y 0.97 g/cm³ para HDPE1, HDPE2 y HDPE3, respectivamente. Las permeabilidades al vapor de agua de HDPE2/COC y HDPE3/COC medidas en una capa de COC de 33 nm de espesor se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7 - Variaciones de densidad de HDPE

Espesor nominal de la capa de COC/CBC (nm)	HDPE1/COC		HDPE2/COC		HDPE3/COC	
		WVTR		WVTR		WVTR
	Película exptl. No.	(g mm/m ² .día) ((g- mil/100in ² .día))	Película exptl. No.	(g mm/m ² .día) ((g- mil/100in ² .día))	Película exptl. No.	(g mm/m ² .día) ((g- mil/100in ² .día))
33	1A	0.055 (0.14)	9A	0.059 (0.15)	10A	0.051 (0.13)

Tabla 8 - Variaciones de densidad del HDPE

Espesor nominal de la capa de COC/CBC (nm)	HDPE1/CBC1		HDPE2/CBC1		HDPE3/CBC1	
		WVTR		WVTR		WVTR
	Película exptl. No.	(g mm/m ² .día) ((g- mil/100in ² .día))	Película exptl. No.	(g mm/m ² .día) ((g- mil/100in ² .día))	Película exptl. No.	(g mm/m ² .día) ((g- mil/100in ² .día))
33	2A	0.075 (0.19)	11A	0.047 (0.12)	12A	0.039 (0.10)

15 Aunque los datos del HDPE de control muestran que los HDPE de más alta densidad exhiben generalmente una WVTR reducida (Tabla 2), para las capas de HDPE/COC, no se observa una mejora significativa de la permeabilidad al vapor de agua con un HDPE de mayor densidad en las muestras de película, aunque se observa la mejora nominal de WVTR. Sin embargo, las permeabilidades al vapor de agua de HDPE2/CBC1 y HDPE3/CBC1 en una capa de CBC1 de 33 nm de espesor mostraron una mejora de WVTR, de 0.075 (0.19) para HDPE1 a 0.047 (0.12) y 0.039 g mm/m².día (0.10 g mil/100in².día para muestras de HDPE2/CBC1 y HDPE3/CBC1, respectivamente. Estas permeabilidades son mejoras de aproximadamente 1.5X de las predicciones del modelo de serie. En cada caso, la película de microcapa de HDPE/COC y la película de microcapa de HDPE/CBC tiene WVTR mejorada en comparación con las películas de control hechas con volúmenes iguales del mismo HDPE.

25 Las películas experimentales 1A y 2A, las muestras de película de HDPE/COC y HDPE/CBC1 coextruidas con capas de COC/CBC1 de 33 nm de espesor, se recalientan a 145°C durante 2 minutos y a continuación se enfrían lentamente en aire. El porcentaje de cristalinidades en las películas antes (es decir, enfriadas rápidamente en el rodillo de enfriamiento) y después (es decir, recalentadas y enfriadas lentamente) del tratamiento térmico posterior a la extrusión se mide usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) y se da en la Tabla 9. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realiza con un Perkin-Elmer DSC-7 a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

La cristalinidad se calcula usando el calor de fusión (ΔH^0 valor de 293 J/g para HDPE, Wunderlich B. Macromolecular Physics. Vol. 3. Nueva York, Academic Press, 1980, p. 58).

Tabla 9

Película experimental No.		Enfriada rápidamente	Recalentada y enfriada lentamente
		% de cristalinidad	
1A	HDPE1/COC	60	69
9A	HDPE2/COC	62	70
10A	HDPE3/COC	62	70
2A	HDPE1/CBC1	61	69
11A	HDPE2/CBC1	62	69
12A	HDPE3/CBC1	62	70

- 5 Como se muestra anteriormente en la Tabla 9 y a continuación en la Tabla 10, el tratamiento térmico extra aumentó el porcentaje de cristalinidad en de 7 a 9% para varias muestras de HDPE/COC y HDPE/CBC1 y también disminuyó las permeabilidades al vapor de agua en de 13 a 20% para estos sistemas. El tratamiento térmico posterior a la extrusión condujo a 0.032 g mm/m².día (0.08 g mil/100in².day para la muestra de HDPE3/CBC1. Esta permeabilidad es aproximadamente el doble de mejora con respecto a la predicción del modelo de serie.

10 Tabla 10

Película experimental No.		Enfriada rápidamente	Recalentada y enfriada lentamente
		WVTR (g mm/m ² .día) ((g-mil/100in ² .dia))	WVTR (g mm/m ² .día) ((g-mil/100in ² .dia))
1A	HDPE1/COC	0.055 (0.14)	0.047 (0.12)
9A	HDPE2/COC	0.059 (0.15)	0.051 (0.13)
10A	HDPE3/COC	0.051 (0.13)	0.039 (0.10)
2A	HDPE1/CBC1	0.075 (0.19)	0.063 (0.16)
11A	HDPE2/CBC1	0.047 (0.12)	0.039 (0.10)
12A	HDPE3/CBC1	0.039 (0.10)	0.032 (0.08)

REIVINDICACIONES

1. Una película o lámina multicapa coextruida que comprende por lo menos cuatro capas alternas de materiales de capa A y B, teniendo cada una de las capas de A y B un espesor de capa medio de 1 a 3000 nm, en la que;
 - 5 a. el material de capa A es de 5 a 95 por ciento en volumen de la película o lámina basado en los materiales de capa A y B y comprende un polímero de olefina cíclica ("COP") en la que el polímero de olefina cíclica se selecciona del grupo que consiste en:
 - A. copolímeros de bloques de olefina cíclica ("CBCs") preparados produciendo copolímeros de bloques de butadieno y estireno que se hidrogenan a un CBC;
 - 10 B. COPs basados en una ruta de metátesis de abertura de anillo vía norborneno o norborneno sustituido;
 - C. copolímeros transparentes amorfos basados en olefinas cíclicas y olefinas lineales;
 - D. mezclas de dos o más COPs; o
 - 15 E. mezclas de uno o más COP con polímeros que no son COPs que comprenden por lo menos 25% en peso de contenido de unidades de olefina cíclica en la mezcla o composición total;
 - b. el material de capa B es de 5 a 95 por ciento en volumen de la película o lámina basado en los materiales de capa A y B y comprende un polímero de etileno en la que el polímero de etileno tiene una densidad de más de 0.91 gramos por centímetro cúbico y se selecciona del grupo que consiste en polietileno de alta densidad y polietileno de densidad media.
- 20 2. La película o lámina multicapa coextruida de la reivindicación 1, en la que las capas de A y B tienen un espesor total de por lo menos 40 nm.
3. La película o lámina multicapa coextruida de la reivindicación 1, que comprende capas C superficiales externas y capas D internas opcionales que comprenden de 5 a 90 por ciento en volumen de la película o lámina.
- 25 4. La película o lámina multicapa coextruida de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que tiene un espesor de 4.5 µm a 7.5 mm.
5. La película o lámina multicapa coextruida de la reivindicación 1, que comprende de 10 a 1000 capas alternas de A y B.
6. La película o lámina multicapa de la reivindicación 1, en la que las capas A y B tienen un espesor medio de 10 a 500 nm.
- 30 7. La película o lámina multicapa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores preparada en la forma de o conformada en forma de perfil, tubo o parisón.
8. Un perfil, tubo o parisón que comprende por lo menos cuatro capas alternas de materiales de capa A y B, teniendo las capas de A y B un espesor de capa medio de 1 a 3000 nm, en el que;
 - 35 a. el material de capa A es de 5 a 95 por ciento en volumen de los materiales de capa A y B y comprende un polímero de olefina cíclica en el que el polímero de olefina cíclica se selecciona del grupo que consiste en:
 - A. copolímeros de bloques de olefina cíclica ("CBCs") preparados produciendo copolímeros de bloques de butadieno y estireno que se hidrogenan a un CBC;
 - B. COPs basados en una ruta de metátesis de abertura de anillo vía norborneno o norborneno sustituido;
 - 40 C. copolímeros transparentes amorfos basados en olefinas cíclicas y olefinas lineales;
 - D. mezclas de dos o más COPs; o
 - E. mezclas de uno o más COP con polímeros que no son COPs que comprende por lo menos 25% en peso de contenido de unidades de olefina cíclica en la mezcla o composición total;
 - 45 b. el material de capa B es de 5 a 95 por ciento en volumen de los materiales de capa A y B y comprende un polímero de etileno, en el que el polímero de etileno tiene una densidad de más de 0.91 gramos por centímetro cúbico y se selecciona del grupo que consiste en polietileno de alta densidad y polietileno de densidad media.
9. Una botella moldeada por soplado u otro recipiente preparado a partir de un parisón de la reivindicación 8.

FIGURA 1

